

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.11.2004

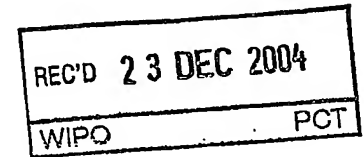
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月12日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-070292  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-070292]

出願人 帝人株式会社  
Applicant(s):

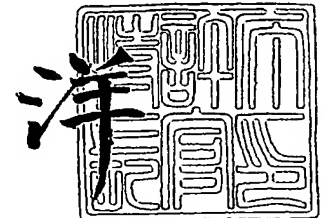


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37547  
【提出日】 平成16年 3月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D01F 9/14  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 櫻井 博志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 伴 哲夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 平田 滋己  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内  
    【氏名】 佐脇 透  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003001  
    【氏名又は名称】 帝人株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099678  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 206048  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0203001

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

繊維径 (D) が  $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$  である炭素繊維からなり、気孔率が  $60 \sim 98\%$  の範囲にある不織布。

## 【請求項 2】

気孔率が  $80 \sim 98\%$  である請求項 1 記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 3】

気孔率が  $90 \sim 98\%$  である請求項 2 記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 4】

水銀ポロシメータで評価した不織布の細孔直径が  $30 \mu\text{m}$  未満である請求項 1～3 のいずれかに記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 5】

細孔直径が  $20 \mu\text{m}$  未満である請求項 4 記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 6】

細孔直径が  $10 \mu\text{m}$  未満である請求項 5 記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 7】

炭素繊維が分岐構造を有さない請求項 1 記載の炭素繊維からなる不織布。

## 【請求項 8】

繊維長 (L) と繊維径 (D) との間に下記関係式 (1) が成り立つ、請求項 1～7 のいずれかに記載の炭素繊維からなる不織布。

$$30 < L/D \quad (1)$$

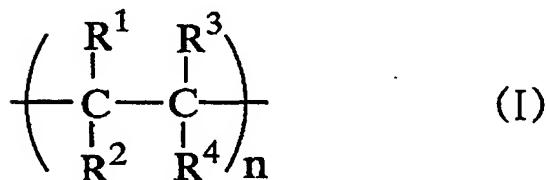
## 【請求項 9】

(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1～150 重量部からなる混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(2) 前駆体繊維を酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下で安定化处理に付して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する工程、(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経る、炭素繊維からなる不織布の製造方法。

## 【請求項 10】

熱可塑性樹脂が下記式 (I) で表される請求項 9 記載の炭素繊維からなる不織布の製造方法。

## 【化 1】



(式 (I) 中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , および  $\text{R}^4$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～15 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基および炭素数 7～12 のアラルキル基なる群から選ばれる。 $n$  は 20 以上の整数を示す。)

## 【請求項 11】

熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1 またはその共重合体である請求項 10 に記載の炭素繊維からなる不織布の製造方法。

## 【請求項 12】

熱可塑性樹脂がポリエチレンである請求項 10 記載の炭素繊維からなる不織布の製造方法。

## 【請求項 13】

熱可塑性炭素前駆体がメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 9 記載の炭素繊維からなる不織布の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】不織布およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は炭素繊維からなる不織布に関し、更に詳しくは、極細炭素繊維からなる不織布に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維からなる織物、不織布は不純物除去フィルター、燃料電池用電極基材などの用途展開が図られている。炭素繊維からなる織物、不織布などの布状物の気孔率は、ガスや液体の透過性を支配する大きな要因であり、透過性の向上は不純物除去フィルターや燃料電池の発電効率に大きな影響を及ぼす。従って、ガスや液体の透過性の優れた高気孔率を有する炭素材料の開発が望まれていた。しかしながら、従来のポリアクリロニトリルを前駆体とした炭素繊維の織物は、一般に繊維径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度と大きいため、布帛の気孔率が $50 \sim 80\%$ 程度に留まり、炭素繊維からなる高気孔率の布帛を製造することが困難であった。

【0003】

炭素繊維径を小さくするために、メルトブロー法によるピッチ系炭素繊維の製造方法は知られており、例えばパイプ状の紡糸ピッチノズルの周囲に同心円状に配置したガス流路管から気体を噴出させることにより、吐出された繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献1を参照。）、ピッチ吐出ノズル列の両側にスリット状の気体噴出孔を設け、噴出孔から噴出したピッチに接触させることで繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献2を参照。）などが開示されている。これらの方法では、従来よりも繊維径の細い炭素繊維を製造することができるが、これらの方法で得られる炭素繊維の繊維径は平均で $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であり、これよりも細い極細炭素繊維からなる不織布を得ることは実質上困難であったため、炭素繊維からなる高気孔率の布帛は今まで得ることが出来なかった。

【0004】

【特許文献1】特許第2680183号公報

【特許文献2】特開2000-8227号公報（第1-2頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、上記従来技術では達成し得なかった、炭素繊維からなる高気孔率の不織布およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の目的は、

繊維径（D）が $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ である炭素繊維からなり、気孔率が $60 \sim 98\%$ の範囲にある不織布によって達成される。

【0007】

また、本発明には、気孔率が $80 \sim 98\%$ であること、気孔率が $90 \sim 98\%$ であること、炭素繊維の水銀ポロシメータで評価した細孔直径が $30 \mu\text{m}$ 未満であること、細孔直径が $20 \mu\text{m}$ 未満であること、細孔直径が $10 \mu\text{m}$ 未満であること、炭素繊維が分岐構造を有さないこと、繊維長（L）と繊維径（D）との間に下記関係式（1）が成り立つこと、が含まれる。

$$30 < L/D \quad (1)$$

【0008】

また、本発明の他の目的は、

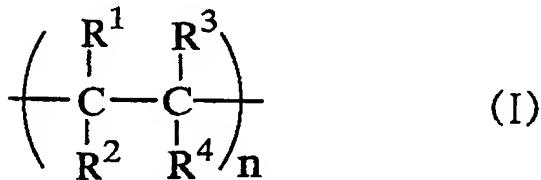
(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性炭素前駆体 1~150 重量部からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程、(2) 前駆体繊維を酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下で安定化処理に付して安定化前駆体繊維を形成する工程、(3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、(4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経ることによって達成される。

【0009】

また、本発明の製造方法には、熱可塑性樹脂が下記式 (I) で表されること、熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1 またはその共重合体であること、熱可塑性樹脂がポリエチレンであること、熱可塑性炭素前駆体がメソフェーズピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種であること、が含まれる。

【0010】

【化1】



(式 (I) 中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , および  $\text{R}^4$  は、各々独立に、水素原子、炭素数 1~15 のアルキル基、炭素数 5~10 のシクロアルキル基、炭素数 6~12 のアリール基および炭素数 7~12 のアラルキル基なる群から選ばれる。 $n$  は 20 以上の整数を示す。)

【発明の効果】

【0011】

本発明の炭素繊維からなる不織布は、従来の炭素繊維からなる不織布、織物、ペーパーなどに比べ、その繊維径が 0.001~2  $\mu\text{m}$  と極細であり、かつ気孔率が 60~98% と高い。

このため、ガスや液体の透過性が高いだけでなく、比表面積も大きいために、燃料電池用電極基材、不純物除去フィルターなどに好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の不織布は、繊維径 (D) が 0.001~2  $\mu\text{m}$  である炭素繊維からなり、気孔率が 60~98% の範囲にある。

不織布の気孔率が 60% 未満であると、ガスや液体の透過性が著しく低下し好ましくない。一方、気孔率が 98% を超えると、不織布の機械的強度が著しく低下し好ましくない。不織布の気孔率のより好ましい範囲は、80~98% であり、さらには 90~98% の範囲が好ましい。

なお、本発明で言う気孔率とは、水銀ポロシメータで見積もった値であり、水銀排除体積をもとに計算した値である。

【0013】

また、本発明の炭素繊維の繊維径は 0.001~2  $\mu\text{m}$  である。炭素繊維の繊維径が 0.001  $\mu\text{m}$  未満であると、不織布の機械的強度が弱く、取り扱いが困難で好ましくない。一方、2  $\mu\text{m}$  より大きいと、不織布の気孔率が 60% 未満になることがあり好ましくない。繊維径のより好ましい範囲は 0.05~2  $\mu\text{m}$  である。

【0014】

更に、本発明の不織布は水銀ポロシメータで評価した細孔直径が 30  $\mu\text{m}$  未満であるこ

とが好ましい。細孔直径が $3.0\mu\text{m}$ 以上であると、例えば燃料電池用電極基材として不織布を用いた場合、発電により生成した水を除去するための撥水性が著しく低下することがあり、好ましくない。また、ガスや液体の透過時間が著しく短くなるために、発電効率を低下させるといった問題が生じるため好ましくない。細孔直径のより好ましい範囲は $20\mu\text{m}$ 未満、さらには $10\mu\text{m}$ 未満である。

#### 【0015】

また、本発明の不織布を構成する炭素繊維は分岐構造を有さないことが好ましい。分岐構造は、一般にグラファイト構造の乱れを引起し、その結果、不織布の機械的強度低下につながる。なお、極細炭素繊維として、気相成長法で製造した炭素繊維が知られているが、この炭素繊維は粉末状であり、不織布状の形態を保持させることが困難であること、その分岐構造のためにグラファイト構造の乱れ、すなわちグレイン構造が観察され、弾性率・強度を低下させるといった問題があるが、本発明の炭素繊維は、実質上分岐構造がなく、繊維軸方向へのグラファイトの配向性が非常に高い。このため、不織布の機械的強度も高いといった特徴を有する。

#### 【0016】

本発明において不織布を構成する炭素繊維は、その繊維長(L)と繊維径(D)との間に下記関係式(1)が成り立つことが好ましい。

$$30 < L/D \quad (1)$$

$L/D$ が30以下であると、不織布形態を維持することができず、粉末状になるために好ましくない。 $L/D$ のより好ましい範囲は100以上、さらに好ましくは1000以上である。

#### 【0017】

上記条件を満足する炭素繊維からなる不織布は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の混合物から製造される。以下に、本発明で使用する(1)熱可塑性樹脂、(2)熱可塑性炭素前駆体について説明し、ついで(3)熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から混合物を製造する方法、次いで(4)混合物から不織布を製造する方法の順に詳細に説明する。

#### 【0018】

##### (1) 熱可塑性樹脂

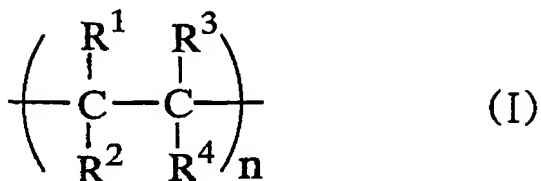
本発明で使用する熱可塑性樹脂は、安定化前駆体繊維を製造後、容易に除去される必要がある。このため、酸素または不活性ガス雰囲気下、 $350^{\circ}\text{C}$ 以上 $600^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で5時間保持することで、初期重量の15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、さらには5wt%以下にまで分解する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0019】

このような熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用される。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうる熱可塑性樹脂として、例えば下記式(I)で表されるポリオレフィン系の熱可塑性樹脂やポリエチレンなどが好ましく使用される。

#### 【0020】

## 【化2】



(式(I)中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , および $\text{R}^4$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~15のアルキル基、炭素数5~10のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基および炭素数7~12のアラルキル基なる群から選ばれる。 $n$ は20以上の整数を示す。)

## 【0021】

上記式(I)で表される化合物の具体的な例としては、ポリ-4-メチルペンテン-1やポリ-4-メチルペンテン-1の共重合体、例えばポリ-4-メチルペンテン-1にビニル系モノマーが共重合したポリマーなどや、ポリエチレンを例示することができ、ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系単量体との共重合体等が挙げられる。

## 【0022】

エチレンと共重合される $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル等の(メタ)アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

## 【0023】

また、本発明の熱可塑性樹脂は熱可塑性炭素前駆体と容易に熔融混練できるという点から、非晶性の場合、ガラス転移温度が250℃以下、結晶性の場合、結晶融点が300℃以下であることが好ましい。

## 【0024】

## (2) 熱可塑性炭素前駆体

本発明に用いられる熱可塑性炭素前駆体は、酸素または酸素/沃素の混合ガス雰囲気下、200℃以上350℃未満で2~30時間保持した後、次いで350℃以上500℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の80wt%以上が残存する熱可塑性炭素前駆体を用いるのが好ましい。上記条件で、残存量が初期重量の80%未満であると、熱可塑性炭素前駆体から十分な炭化率で炭素繊維を得ることができず、好ましくない。より好ましくは、上記条件において初期重量の85%以上が残存することである。

## 【0025】

上記条件を満たす熱可塑性炭素前駆体としては、具体的にはレーヨン、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。

## 【0026】

またピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。なお、メソフェーズピッチとは熔融状態において光学的異方性相(液晶相)を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチを用いるのが好ましい。上記熱可塑性炭素前駆体は熱可塑性樹脂100重量部に対し1~150重量部、好ま



しくは5～100重量部を使用しうる。

【0027】

(3) 熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物の製造

本発明で使用する混合物は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とから製造される。本発明で使用する混合物から、繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下である炭素繊維を製造するためには、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01\sim 50\mu\text{m}$ となるのが好ましい。

【0028】

熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01\sim 50\mu\text{m}$ の範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となることがある。熱可塑性炭素前駆体の分散径のより好ましい範囲は $0.01\sim 30\mu\text{m}$ である。また、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物を、 $300^\circ\text{C}$ で3分間保持した後、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が $0.01\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0029】

一般に、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との熔融混練で得た混合物を、熔融状態で保持しておく時間と共に熱可塑性炭素前駆体が凝集するが、熱可塑性炭素前駆体の凝集により、分散径が $50\mu\text{m}$ を超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となることがある。

【0030】

熱可塑性炭素前駆体の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との種類により変動するが、より好ましくは $300^\circ\text{C}$ で5分間以上、さらに好ましくは $300^\circ\text{C}$ で10分間以上、 $0.01\sim 50\mu\text{m}$ の分散径を維持していることが好ましい。なお、混合物中で熱可塑性炭素前駆体は島相を形成し、球状あるいは楕円状となるが、本発明で言う分散径とは混合物中で熱可塑性炭素前駆体の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

【0031】

熱可塑性炭素前駆体の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して1～150重量部、好ましくは5～100重量部である。熱可塑性炭素前駆体の使用量が150重量部を超えると所望の分散径を有する熱可塑性炭素前駆体を得られず、1重量部未満であると目的とする炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

【0032】

熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とから混合物を製造する方法は、熔融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練は公知の方法を必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸式熔融混練押出機、二軸式熔融混練押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記熱可塑性炭素前駆体を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向回転型二軸式熔融混練押出機が好ましく使用される。

【0033】

熔融混練温度としては $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ で行なうのが好ましい。熔融混練温度が $100^\circ\text{C}$ 未満であると、熱可塑性炭素前駆体が熔融状態にならず、熱可塑性樹脂とのミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、 $400^\circ\text{C}$ を超える場合、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の分解が進行するためいずれも好ましくない。熔融混練温度のより好ましい範囲は $150^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ である。

【0034】

また、熔融混練の時間としては $0.5\sim 20$ 分間、好ましくは $1\sim 15$ 分間である。熔融混練の時間が $0.5$ 分間未満の場合、熱可塑性炭素前駆体のミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、 $20$ 分間を超える場合、炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。

【0035】

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から熔融混練により混合物を製造する

際に、酸素ガス含有量10%未満のガス雰囲気下で熔融混練することが好ましい。本発明で使用する熱可塑性炭素前駆体は酸素と反応することで熔融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのミクロ分散を阻害することがある。

#### 【0036】

このため、不活性ガスを流通させながら熔融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい熔融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。上記の方法を実施することで、炭素繊維からなる不織布を製造するための、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を製造することができる。

#### 【0037】

##### (4) 不織布を製造する方法

本発明の不織布は、上述の熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物から製造することができる。即ち、本発明の不織布は、(4-1) 熱可塑性樹脂100重量部と熱可塑性炭素前駆体1~150重量部からなる混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(4-2) 前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する工程、(4-3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する工程、そして、(4-4) 繊維状炭素前駆体からなる不織布を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経ることで製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

#### 【0038】

##### (4-1) 熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する工程

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練で得た混合物から前駆体繊維からなる不織布を形成する。前駆体繊維からなる不織布は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の熔融混練で得た混合物のメルトブローにより例えば製造することができる。メルトブローの条件としては、吐出ダイ温度が150~400℃、ガス温度が150~400℃の範囲が好適に用いられる。メルトブローの気体噴出速度は、前駆体繊維の繊維径に影響するが、気体噴出速度は、通常2000~100m/sであり、より好ましくは1000~200m/sである。

#### 【0039】

熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を熔融混練し、その後ダイより吐出する際、熔融混練した後熔融状態のままで配管内を送液し吐出ダイまで連続的に送液するのが好ましく、熔融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は10分間以内である事が好ましい。

#### 【0040】

##### (4-2) 前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する工程

本発明の製造方法における第二の工程では、上記で作成した前駆体繊維からなる不織布を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を形成する。熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された炭素繊維からなる不織布を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。

#### 【0041】

該安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行なう事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させ得るという点から酸素および/またはハロゲンガスを含む混合ガスである事が好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガス、特に沃素ガスが好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法として

は、温度 50～350℃、好ましくは 80～300℃で、5 時間以下、好ましくは 2 時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。

【0042】

また、上記不融化により前駆体繊維中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が 400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。上記の方法を実施することで、前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維からなる不織布を得ることができる。

【0043】

(4-3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程

本発明の製造方法における第三の工程は安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解で除去するものであり、具体的には安定化前駆体繊維中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された繊維状炭素前駆体のみを分離し、繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する。この工程では、繊維状炭素前駆体の熱分解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみからなる不織布を分離する必要がある。

【0044】

熱可塑性樹脂の除去は、酸素存在雰囲気および不活性ガス雰囲気ของどちらでもよい。酸素存在雰囲気では熱可塑性樹脂を除去する場合には、350℃以上600℃未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う酸素存在雰囲気下とは、酸素濃度が 1～100% のガス雰囲気を指しており、酸素以外に二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガスや、酸素、臭素等の不活性ガスを含有していても良い。これら条件の中でも、特にコストの関係から空気をを用いることが特に好ましい。

【0045】

安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が 350℃未満のときには、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行なうことができず好ましくない。また、600℃以上であると、熱可塑性樹脂の熱分解は充分行なうことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維からなる不織布の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。

【0046】

安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、酸素雰囲気下 380～500℃であることが好ましく、特に 400～450℃の温度範囲で、0.5～10 時間処理するのが好ましい。上記処理を施すことで、熱可塑性樹脂は使用した初期重量の 15 wt % 以下にまで分解される。また、熱可塑性炭素前駆体は使用した初期重量の 80 wt % 以上が繊維状炭素前駆体からなる不織布として残存する。

【0047】

また、不活性ガス雰囲気下で熱可塑性樹脂を除去する場合には、350℃以上600℃未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う不活性ガス雰囲気下とは、酸素濃度 30 ppm 以下、より好ましくは 20 ppm 以下の二酸化炭素、窒素、アルゴン等のガスをさす。なお、酸素、臭素等のハロゲンガスを含有していても良い。

【0048】

なお、本工程で使用する不活性ガスとしては、コストの関係から二酸化炭素と窒素が好ましく用いることができ、窒素が特に好ましい。安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が 350℃未満のとき、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行なうことができず好ましくない。また、600℃以上であると、熱可塑性樹脂の熱分解は充分行なうことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維からなる不織布の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。

【0049】

安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、不活性ガス雰囲気下 380～550℃とすることが好ましく、特に 400～530℃の温度範囲で、0.5～10時間処理するのが好ましい。上記処理を施すことで、使用した熱可塑性樹脂の初期重量の 15 wt % 以下にまで分解される。また、使用した熱可塑性炭素前駆体の初期重量の 80 wt % 以上が繊維状炭素前駆体からなる不織布として残存する。

#### 【0050】

また、安定化前駆体繊維からなる不織布から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を形成する別の方法として、熱可塑性樹脂を溶剤で除去する方法を採択しても良い。この方法では、繊維状炭素前駆体の溶剤への溶解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみを分離する必要がある。

#### 【0051】

この条件を満たすために、本発明では、繊維状炭素前駆体に含まれる熱可塑性樹脂を、30～300℃の温度を有する溶剤で除去するのが好ましい。溶剤の温度が 30℃未満であると、前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を除去するのに多大の時間を有し好ましくない。一方、300℃以上であると、短時間により熱可塑性樹脂を除去することは可能だが、繊維状炭素前駆体も溶解させ、その繊維構造、不織布構造を破壊するだけでなく、最終的に得られる炭素繊維の原料に対する炭化収率を低下させ好ましくない。安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を溶剤で除去する温度としては、50～250℃、さらには 80～200℃が特に好ましい。

#### 【0052】

##### (4-4) 繊維状炭素前駆体からなる不織布を炭素化もしくは黒鉛化する工程

本発明の製造方法における第四の工程は、熱可塑性樹脂を初期重量の 15 wt % 以下にまで除いた繊維状炭素前駆体からなる不織布を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造するものである。本発明において繊維状炭素前駆体からなる不織布は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の炭素繊維からなる不織布となる。得られる炭素繊維の繊維径としては 0.001 μm～2 μm であることが好ましい。

#### 【0053】

繊維状炭素前駆体からなる不織布の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行なうことができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は 500℃～3500℃、好ましくは 800℃～3000℃である。なお、炭素化もしくは黒鉛化する際の、酸素濃度は 20 ppm 以下、さらには 10 ppm 以下であることが好ましい。上記の方法を実施することで、炭素繊維からなる不織布を製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0054】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

熱可塑性樹脂中の熱可塑性炭素前駆体の分散粒子径および不織布を構成する炭素繊維の繊維径は、走査電子顕微鏡 S-2400 (株式会社日立製作所製) にて測定した。また、不織布の気孔率、細孔直径はマイクロメリテックス社製ポアサイザー 9320 を用い、測定圧力範囲 100 kPa～207 MPa、27℃の条件で測定した。不織布の気孔率、細孔直径は下記式を用いて評価した。

$$\text{細孔直径}(r_{Av}) = 4 V_p / S_p$$

$$\text{気孔率}(P) = V_p \times W \times 100 / V$$

#### 【0055】

なお、 $V_p$  は細孔容積 (cc/g) であり、測定細孔の累積細孔容積、 $S_p$  は細孔比表面積 (m<sup>2</sup>/g) であり、細孔容積と細孔半径とから円筒状を仮定して求めた累積比表面積、 $W$  は不織布の質量、 $V$  は試料体積を意味する。なお、水銀の接触角として 130° 表面張力として 484 mN/m を用いた。

#### 【0056】

## 〔実施例1〕

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテン-1 (TPX: グレードRT-18 [三井化学株式会社製]) 100重量部と熱可塑性炭素前駆体としてメソフェーズピッチAR-HP (三菱ガス化学株式会社製) 11.1部を同方向二軸押出機 (株式会社日本製鋼所製TEX-30、バレル温度290℃、窒素気流下) で熔融混練して混合物を作成した。この条件で得られた混合物の、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径は0.05~2 $\mu$ mであった。また、この混合物を300℃で10分間保持したが、熱可塑性炭素前駆体の凝集は認められず、分散径は0.05~2 $\mu$ mであった。

## 【0057】

次いで、上記混合物をメルトブロー法により不織布としたが、その際には、330℃で吐出孔より吐出し、吐出孔直下で350℃、500m/分の空気を熔融状態にある繊維に吹き付けることで、繊維径0.5~5 $\mu$ mの前駆体繊維からなる不織布を作成した。

## 【0058】

この前駆体繊維からなる不織布10重量部に対して0.5重量部の沃素とが含有されるように、空気とともに1リットル容積の耐圧ガラス内に仕込み、180℃で20時間保持して安定化処理を施すことで、安定化前駆体繊維からなる不織布を作成した。

## 【0059】

次に、安定化前駆体繊維からなる不織布を窒素ガス雰囲気下、昇温速度5℃/分で550℃まで昇温することで熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体からなる不織布を作成した。この繊維状炭素前駆体からなる不織布をアルゴンガス雰囲気下、室温から3時間で2800℃まで昇温することで炭素繊維からなる不織布を作成した。得られた不織布の目付けは8g/m<sup>2</sup>であった。また、水銀ポロシメータで評価した気孔率は94%、細孔直径は4.2 $\mu$ mであった。なお、得られた炭素繊維径(D)は、100~600nm前後であり、炭素繊維長(L)は100 $\mu$ m以上であり、L/Dは30より大きいことが確認できた。

## 【0060】

## 〔比較例1〕

メソフェーズピッチAR-HP (三菱ガス化学株式会社製) を330℃で吐出孔より吐出し、吐出孔直下で350℃、500m/分の空気を熔融状態にある繊維に吹き付けることで、繊維径2~10 $\mu$ mの不織布を作成した。この不織布10重量部に対して0.5重量部の沃素とが含有されるように、空気とともに1リットル容積の耐圧ガラス内に仕込み、180℃で20時間保持して安定化処理を施し、次いで室温から3時間で2800℃まで昇温することで炭素繊維からなる不織布を作成した。炭素繊維の径は2~8 $\mu$ m程度であった。水銀ポロシメータで評価した気孔率は79%、細孔直径は46.4 $\mu$ mであった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 気体及び液体の透過性が高く、比表面積の大きい、燃料電池用電極基材、不純物除去フィルターなどに好適に使用することができる、炭素繊維からなる不織布を提供すること。

【解決手段】 繊維径 (D) が  $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$  である炭素繊維からなり、気孔率が  $60 \sim 98\%$  の範囲にある不織布。

【選択図】 なし

特願2004-070292

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏名

帝人株式会社